

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 250 116

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 36726**

(54) Dispositif de contrôle automatique de l'alcalinité dans des systèmes évaporatoires.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). G 01 N 31/16; F 28 F 19/00//G 05 D 21/00.

(22) Date de dépôt ..... 5 novembre 1974, à 15 h 51 mn.  
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Italie le 5 novembre 1973,  
n. 53.501 A/73 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 30-5-1975.

(71) Déposant : NALCO CHEMICAL COMPANY. Société constituée selon les lois de l'Etat de  
Delaware, USA, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : Marcello Zifferero, Leopoldo Zamboni et Mauro Minervini.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Langner Parry, 7, rue de la Paix, Paris (2).

La présente invention concerne un dispositif de contrôle automatique de l'alcalinité dans les systèmes évaporatoires. Plus particulièrement, cette invention concerne un dispositif de contrôle automatique de la valeur de l'alcalinité de l'eau recyclée de systèmes évaporatoires en cycle ouvert.

Comme on le sait, dans ces systèmes, l'eau est normalement traitée par des additifs chimiques pour protéger les surfaces échangeuses de chaleur de la corrosion, de la formation de dépôts calcaires, de dépôts de boue, etc...

10 Dans le passé, la plupart des traitements chimiques de l'eau recyclée dans des systèmes évaporatoires en cycle ouvert comprenaient l'utilisation d'un acide, généralement l'acide sulfurique, pour contrôler le pH de l'eau recyclée de manière à empêcher la formation de dépôts de sels de calcium. La technique adoptée consiste à injecter dans le système, chaque heure, une quantité d'acide calculée par rapport au débit de l'eau d'appoint, en fonction de l'alcalinité réagissant au méthyl-orange, (désignée ci-après sous le nom d'alcalinité M) de ladite eau, en fonction du rapport de concentration de l'eau d'appoint, et de l'alcalinité M pré-fixée pour l'eau recyclée. L'alcalinité M pour l'eau recyclée est calculée pour chaque système de réfrigération, et fixée généralement à la valeur qui correspond au début d'une légère activité corrosive dans le système.

Cette activité est neutralisée par injection dans le système d'une ou plusieurs substances inhibitrices de corrosion.

25 Dans la plupart des systèmes de refroidissement fonctionnant avec de l'eau traitée par un acide et des inhibiteurs de corrosion, la valeur désirée de l'alcalinité M de l'eau recyclée a été fixée entre 30 et 100 ppm (en  $\text{CaCO}_3$ ). Dans la pratique industrielle, l'injection d'acide nécessaire pour maintenir ladite alcalinité M de l'eau du système aussi près que possible de la valeur désirée est réglée en fonction des valeurs du pH trouvées dans l'eau recyclée, et ceci est possible si les valeurs de l'alcalinité M sont maintenues dans ledit intervalle 30-100 ppm, où il existe une relation effective entre les valeurs de l'alcalinité M et les valeurs du pH dans l'eau du système de refroidissement.

Cette relation est donnée dans le tableau 1 suivant (Exemples 1 et 2).

TABLEAU 1

Analyse de l'eau d'un système de refroidissement pour différentes valeurs de l'alcalinité M

Exemple 1 - Système d'eau de refroidissement A

5 Alcalinité M, ppm en CaCO <sub>3</sub>	30	60
pH	5,8	7,2
Dureté totale, ppm en CaCO <sub>3</sub>	570	950
Dureté calcique, ppm en CaCO <sub>3</sub>	635	620
Sulfates, ppm en SO <sub>4</sub>	610	590
10 Chlorures, ppm en Cl	470	460

Exemple 2 - Système d'eau de refroidissement B

Alcalinité M, ppm en CaCO <sub>3</sub>	45	70
pH	7,0	7,4
Dureté totale, ppm en CaCO <sub>3</sub>	430	450
15 Dureté calcique, ppm en CaCO <sub>3</sub>	300	330
Sulfates, ppm en SO <sub>4</sub>	490	460
Chlorures, ppm en Cl	75	85

En particulier, le tableau précédent illustre le fait que dans les systèmes de refroidissement comportant un recyclage de l'eau de refroidissement, quand il faut maintenir les valeurs de l'alcalinité M au-dessous de 100 ppm, le pH de l'eau du système varie d'une manière remarquable également pour des variations de l'alcalinité M de 20-30 ppm. Cette relation existant entre les valeurs du pH et de l'alcalinité M a été largement exploitée dans ce type de systèmes de refroidissement pour contrôler l'alcalinité M par contrôle du pH et vice versa. Ceci est prouvé par l'utilisation importante de dispositifs permettant de mesurer et de régler le pH et de dispositifs permettant de régler l'alimentation en acide dans les systèmes de refroidissement du type concerné.

Une nouvelle méthode du traitement de l'eau recyclée dans les systèmes de refroidissement à tour d'évaporation a connu un succès commercial dans les récentes années et a été très largement adoptée. Ce système, appelé traitement alcalin, nécessite l'utilisation d'inhibiteurs de formation de dépôts calcaires, pour empêcher le dépôt de sels de calcium sur les surfaces des parois échangeuses de chaleur. L'addition de l'inhibiteur de dépôt calcaire à l'eau recyclée permet également le fonctionnement du système de refroidissement dans des conditions de "formation possible de dépôts calcaires", c'est-à-dire pour des valeurs plus élevées de l'alcalinité M, et pour des valeurs du pH t de la teneur en ions calcium

supérieur s aux valeurs de saturation limites du carbonate de calcium. Quand on adopte ce traitement, on réduit à une valeur minimale la corrosion des parties métalliques de l'équipement, parce qu'il s'y forme une fine couche protectrice de carbonate de calcium et parce que l'acier au charbon desdites parties métalliques est passivé par rapport au pH induit dans le système de refroidissement.

Les données concernant ce système de traitement alcalin sont fournies dans le Tableau II suivant (Exemples 3 et 4).

10

TABLEAU IIExemple 3 - Système d'eau de refroidissement C

Alcalinité M, ppm en CaCO <sub>3</sub>	190	300
pH	8,4	8,6
Dureté totale, ppm en CaCO <sub>3</sub>	1.100	1.030
Dureté calcique, ppm en CaCO <sub>3</sub>	860	830
Sulfates, ppm en SO <sub>4</sub>	620	480
Chlorures, ppm en Cl	900	850

Exemple 4 - Système d'eau de refroidissement D

Alcalinité M, ppm en CaCO <sub>3</sub>	250	120
pH	8,2	8,0
Dureté totale, ppm en CaCO <sub>3</sub>	480	510
Dureté calcique, ppm en CaCO <sub>3</sub>	350	350
Sulfates, ppm en SO <sub>4</sub>	120	260
Chlorures, ppm en Cl	170	185

25 Comme on peut le voir, le Tableau II donne les caractéristiques de l'eau recyclée de deux systèmes de refroidissement avec tours d'évaporation, soumise au "traitement alcalin". En général, dans ce cas, l'alcalinité M de l'eau recyclée est comprise dans l'intervalle 100-400 ppm (en CaCO<sub>3</sub>). La meilleure valeur de ladite 30 alcalinité, dans les limites de cet intervalle, varie pour chaque système traité selon le type de l'eau d'appoint et selon les conditions de fonctionnement.

Une fois que l'on a calculé pour un système bien défini la valeur optimale de l'alcalinité M, il est important de maintenir 35 ladite alcalinité aussi près que possible de ladite valeur à tout moment.

En pratique, dans le cas d'un diminution importante de la valeur de l'alcalinité M, il se produira un problème de corrosion; si en outre, on laisse cet état se poursuivre au-delà d'une "valeur 40 d'alerte", il sera difficile d'empêcher la formation de dépôts

calcaires.

En fait, l'un des problèmes importants rencontrés par les techniciens est celui du contrôle automatique convenable de l'alcalinité M de l'eau recyclée, par injection d'acides. Quand les valeurs 5 de l'alcalinité M augmentent dans les limites de l'intervalle établi pour le "traitement alcalin", la relation entre l'alcalinité M et le pH de l'eau recyclée montre qu'une grande variation de l'alcalinité M peut correspondre à une légère variation du pH.

Les Exemples 3 et 4 du Tableau II présentent une situation 10 type dans un système de refroidissement par tour où on utilise le traitement alcalin. Il est possible, par exemple, de noter qu'une variation de l'alcalinité M de 110 ppm correspond à une variation de pH qui est seulement de 0,2 unité.

Il est maintenant clair que le défaut associé à une telle méthode 15 de de traitement alcalin est essentiellement la difficulté importante que l'on rencontre dans le contrôle de l'alcalinité M par ajustement du pH du système de l'eau recyclée. En pratique, les systèmes de mesure du pH couramment utilisés dans les systèmes à tour de refroidissement peuvent détecter le pH de l'eau recyclée 20 dans un intervalle de  $\pm 0,2$  unité autour de la valeur préfixée, et des variations de l'alcalinité M bien plus importantes que celles que l'on peut tolérer pour une réalisation satisfaisante du "programme alcalin" correspondent souvent à cette fluctuation.

En conséquence, le but principal de la présente invention est 25 l'obtention d'un dispositif de contrôle automatique de l'alcalinité de l'eau recyclée dans des systèmes évaporateurs ouverts si elle est supérieure à 100 ppm (en  $\text{CaCO}_3$ ), ledit dispositif pouvant éliminer les risques ou défauts spécifiques cités consistant en des augmentations importantes et brusques de l'alcalinité M au-delà des 30 valeurs "d'alerte", que les pH-mètres utilisés de manière classique ne peuvent pas détecter en raison de leur sensibilité insuffisante.

Un avantage du dispositif selon cette invention est la possibilité de l'adapter également dans les cas où l'alcalinité M à maintenir est faible (30-100 ppm en  $\text{CaCO}_3$ ), où on peut encore appliquer le traitement alcalin d'une manière satisfaisante (par exemple dans des eaux ayant des concentrations élevées en sels de calcium).

En pratique, le dispositif selon la présente invention permet la détermination de la valeur instantanée de l'alcalinité M du système à des intervalles réguliers et chaque fois pour une 40 période de temps préfixée, et si la valeur de ladite alcalinité

dépasse la valeur d'alerte, un pompe commencera à fournir de l'acid , par exemple de l'acide sulfurique, et restera en fonctionnement pendant toute la durée d la période d temps préfixée.

Donc, le but particulier de cette invention est un dispositif de contrôle automatique de l'alcalinité de l'eau recyclée de systèmes évaporatoires, comprenant en combinaison : un moyen muni d'un agitateur, destiné à recueillir un volume déterminé de l'eau du système, inséré dans une conduite d'échantillonnage à écoulement continu de ladite eau; un moyen destiné à ouvrir et à fermer ledit moyen collecteur à des intervalles réguliers programmés, commandé par des minuteries par l'intermédiaire de vannes solénoides; un moyen de dosage et d'alimentation destiné à titrer une valeur déterminée d'acide dans ledit moyen collecteur; un moyen associé audit moyen collecteur destiné à mesurer le pH de l'eau dans le système à analyser; un moyen d'enregistrement des valeurs mesurées du pH, moyen qui peut, une fois le titrage par ledit acide terminé, être excité pour des valeurs du pH supérieures à la valeur du pH de changement de couleur d'un système détecteur, avec une durée d'excitation prédéterminée, ledit moyen étant relié pendant la période d'excitation à un moteur qui actionne une pompe destinée à fournir de l'acide à l'eau du système; et un moyen d'alerte relié audit moyen de mesure et déclenchant une alarme sonore en présence de faibles valeurs du pH, inférieures à un maximum préfixé.

On va maintenant décrire la présente invention en se référant particulièrement aux dessins, dans lesquels:

la figure 1 représente un graphique du pH en abscisse en fonction de l'alcalinité en ordonnée, pour un type d'eau particulier,

la figure 2 représente schématiquement un dispositif du contrôle de l'alcalinité selon cette invention,

la figure 3 est un graphique représentant l'alcalinité M (en ordonnée) de l'eau d'appoint et de l'eau du système en fonction du temps (en abscisse) pour une tour de refroidissement dans laquelle on a monté un dispositif selon cette invention.

Considérons la figure 1; la valeur de l'alcalinité M (en ordonnée) est donnée en fonction de la valeur du pH (en abscisse) pour un certain type d'eau. Ce graphique représente un exemple théorique, mais on peut l'appliquer aussi bien que l'exemple réel correspondant. Dans ce graphique, on peut noter la tendance général d l'alcalinité M à augmenter lorsque le pH augmente.

Préalablement, on a mentionné que le problème principal du

contrôle automatique de l'alcalinité M réside dans l'impossibilité à déterminer de manière appropriée le pH de l'eau recyclée. La figure 1 montre la relation existant entre le pH et l'alcalinité M en ppm de  $\text{CaCO}_3$ . Quand les valeurs de l'alcalinité M augmentent, il y a de même une augmentation du pH, mais l'augmentation de la valeur de l'alcalinité M est beaucoup plus prononcée.

Maintenant considérons la figure 2; elle représente un dispositif de contrôle de l'alcalinité M dans des systèmes évaporatoires. Un tel dispositif comprend un bêcher de titrage 10 muni d'un agitateur 12 et d'une entrée inférieure 14 et d'une sortie supérieure 16. La sortie 16 peut être reliée au système d'eau ou raccordée à un égoût. L'eau du système à analyser est reliée à l'entrée 14. L'écoulement d'eau vers l'entrée 14 est commandé, à des intervalles pré-établis, par une vanne solénoïde 18 qui à son tour est commandée par une unité programmeuse 20. Quand l'entrée 14 est fermée, le niveau du liquide dans le bêcher 10 est fixé par la position de la sortie 16, ce qui détermine un volume bien défini de liquide à titrer. Un flacon 22 comportant un tuyau capillaire 24 en matière plastique est rempli par l'acide de titrage contenu dans le réservoir 26, pendant le laps de temps au cours duquel une vanne solénoïde 28 à trois voies, commandée par une minuterie 30, est fermée. L'acide contenu dans le flacon 22 est déchargé dans le bêcher d'analyse 10 quand la vanne 28 est ouverte par la minuterie 30. Un pH-mètre 32, comportant une électrode de mesure 34 immergée dans le liquide du bêcher 10, est relié par l'intermédiaire d'un relais 36 à une pompe 38 destinée à alimenter le système en acide. La pompe 38 est reliée à un réservoir 40 d'acide et à un système d'eau 42. Le pH-mètre 32 est également relié par l'intermédiaire d'un relais 44, commandé par l'unité programmeuse 20, à un dispositif d'alerte 46 qui donne une alarme quand le pH de l'eau devient trop faible, par exemple inférieur à 7.

La minuterie 30 commande la vidange du flacon 22 à des intervalles programmés réguliers. Plus précisément, quelques secondes après emplissage du bêcher 10, le contenu du flacon 22 est déchargé dans le volume de liquide contenu dans le bêcher 10 et constamment agité par l'agitateur 12. Après une courte période de temps, l'aiguille indicatrice du pH-mètre 32, reliée à l'électrode de mesure 34 immergée dans le liquide du bêcher 10, s'écartera de la valeur minimale indiquée sur l'échelle du pH-mètre. Et si, après le titrage, le pH est supérieur à la valeur minimale (pH 4,5, point

de changement de couleur du méthyl-orange), le relais 36 sera excité et restera excité pendant une période prédéterminée d'un cycl , par exemple une h ur , commandant le fonctionnement de la pomp 28 qui fournit de l'acide au système d'eau à un débit lent 5 d'environ 1,5 à 2 fois le débit nécessaire pour neutraliser l'alcalinité M apportée dans le système d'eau par l'eau d'appoint. On peut utiliser divers types de pH-mètres. De préférence, on utilise un moyen de détection optique pour détecter le changement de couleur dans le bécher 10 pendant le titrage.

10 Au contraire, si après titrage le pH est inférieur audit minimum (4,5), le relais 36 ne sera pas excité et la pompe ne fournira pas d'acide pendant l'heure suivante. A la fin de la période de titrage, l'entrée 14 du bécher 10 sera ouverte de nouveau sous 15 l'action de la vanne solénofde 18, et l'eau du système 48 s'écoulera librement à travers le bécher.

Si comme mentionné précédemment, pendant l'écoulement libre de l'eau dans le bécher 10, l'aiguille du pH-mètre 32 atteint un état d'équilibre et reste au-dessous de la valeur maximale, fixée par exemple à 7, le dispositif 46 relié au pH-mètre 32 donnera un 20 signal d'alerte.

Il faut noter que les systèmes évaporatoires ont généralement un temps de séjour supérieur à quelques heures, et donc le dispositif décrit précédemment ayant une fréquence d'une heure ou de toute manière plus courte que ledit temps de séjour, ne peut pas 25 influencer la continuité recherchée pour l'opération de contrôle dans les limites habituelles de précision acceptées dans l'industrie.

Les volumes respectifs du bécher et du flacon dépendent évidemment de la valeur limite de l'alcalinité qui est à respecter dans le système et de la concentration de l'acide de titrage.

30 Par exemple, si la valeur limite pour l'alcalinité est 200 ppm, le volume du bécher peut alors être 300 ml. Pour neutraliser l'alcalinité, une consommation de 60 mg d' $H_2SO_4$  sera nécessaire. Il sera nécessaire d'utiliser, par exemple, un flacon de 30 ml avec de l'acide N/25 ou un flacon de 15 ml avec de l'acide N/12,5.

35 S'il est évident que de grands volumes pour le bécher et le flacon augmentent la précision du titrage, il est également vrai que ces grands volumes nécessitent une plus grande consommation d'acide et en conséquence un remplissage plus fréquent du réservoir contenant la solution de titrage.

40 Considérons le graphique représenté sur la figure 3; on peut

y voir trois courbes: la courbe A représente l'alcalinité M de l'eau d'appoint, la courbe B représente l'alcalinité M de l'eau dans le système d'eau et la courbe C (une ligne droite) représente la valeur limite de référence pour le contrôle de l'alcalinité M.  
5 Ce graphique se rapporte à une tour de refroidissement dont les caractéristiques sont les suivantes:

Débit de l'eau recyclée	4.500 g/mn
Débit de l'eau d'appoint	130 g/mn
Rapport de concentration	1,5 - 3,0
10 Alcalinité M de l'eau d'appoint	200-325 ppm (en CaCO <sub>3</sub> )

La présente invention a été décrite par des modes de réalisation spécifiques particuliers, étant entendu cependant que l'on peut prévoir des changements ou des modifications sans s'éloigner du domaine du privilège industriel de la présente invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Dispositif de contrôle automatique de l'alcalinité de l'eau recyclée dans des systèmes évaporatoires, caractérisé en ce qu'il comporte

5       (a) un moyen muni d'un agitateur destiné à recueillir un volume déterminé d'eau du système, inséré dans une conduite d'échantillonage à écoulement continu de ladite eau;

(b) un moyen destiné à ouvrir et à fermer ledit moyen collecteur (a), à des intervalles réguliers programmés, commandé par des 10 minuteries par l'intermédiaire de vannes solénoïdes;

(c) un moyen de dosage et d'alimentation destiné à introduire une dose déterminée d'acide de titrage dans ledit moyen collecteur (a);

(d) un moyen associé audit moyen collecteur (a) et destiné à 15 mesurer le pH de l'eau du système à analyser;

(e) un moyen destiné à enregistrer les valeurs mesurées du pH, moyen qui peut, une fois le titrage par ledit acide terminé, être excité pour des valeurs du pH supérieures à la valeur du pH correspondant au changement de couleur d'un système 20 détecteur, avec une durée d'excitation prédéterminée, ledit moyen étant relié pendant la durée d'excitation à un moteur qui commande une pompe qui alimente en acide l'eau du système, et

(f) un moyen d'alerte relié audit moyen de mesure (d) et pouvant déclencher une alarme sonore en présence de faibles 25 valeurs du pH, inférieures à un maximum préfixé.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit système détecteur comprend du méthyl-orange, le changement de couleur correspondant au pH 4,5.

30       3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit moyen collecteur (a) comprend un bêcher (10) muni d'un agitateur (12) et comportant sur un côté, vers sa partie inférieure, une entrée (14) pour l'eau du système, reliée au circuit d'alimentation de ladite eau provenant des canalisations et commandée par 35 une vanne solénoïde (18) excitée par ledit moyen (b), et comportant à sa partie supérieure de l'autre côté une sortie (16) placée à un niveau du bêcher (10) tel qu'elle définit, quand l'entrée (14) est fermée, le volume de titrage.

4. Dispositif selon l'un quelconque des revendications 1, 2 40 et 3, caractérisé en ce que ledit moyen (c) destiné à fournir la

dose d'acide de titrage comprend un flacon (22) ayant un volume déterminé et comportant un tuyau capillaire (24) en matière plastique, relié à un réservoir 26 d'acide de titrage par l'intermédiaire d'une canalisation commandée par une vanne solénofde (28) 5 excitée par un système à minuterie (20, 30).

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcalinité M recherchée pour l'eau du système est comprise dans l'intervalle de 30 à 100 ppm (en  $\text{CaCO}_3$ ).

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcalinité M recherchée pour l'eau du système est supérieure à 100 ppm (en  $\text{CaCO}_3$ ).

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la fréquence du cycle de titrage de l'eau du système est inférieure au temps de séjour dans le système évaporatoire.

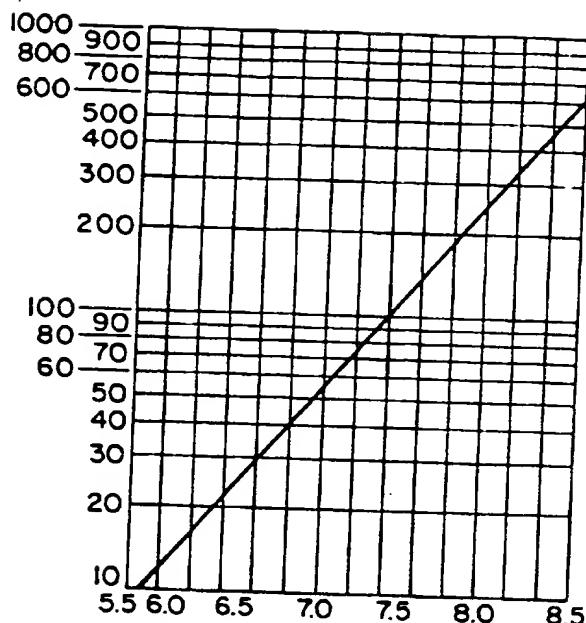


FIG.1

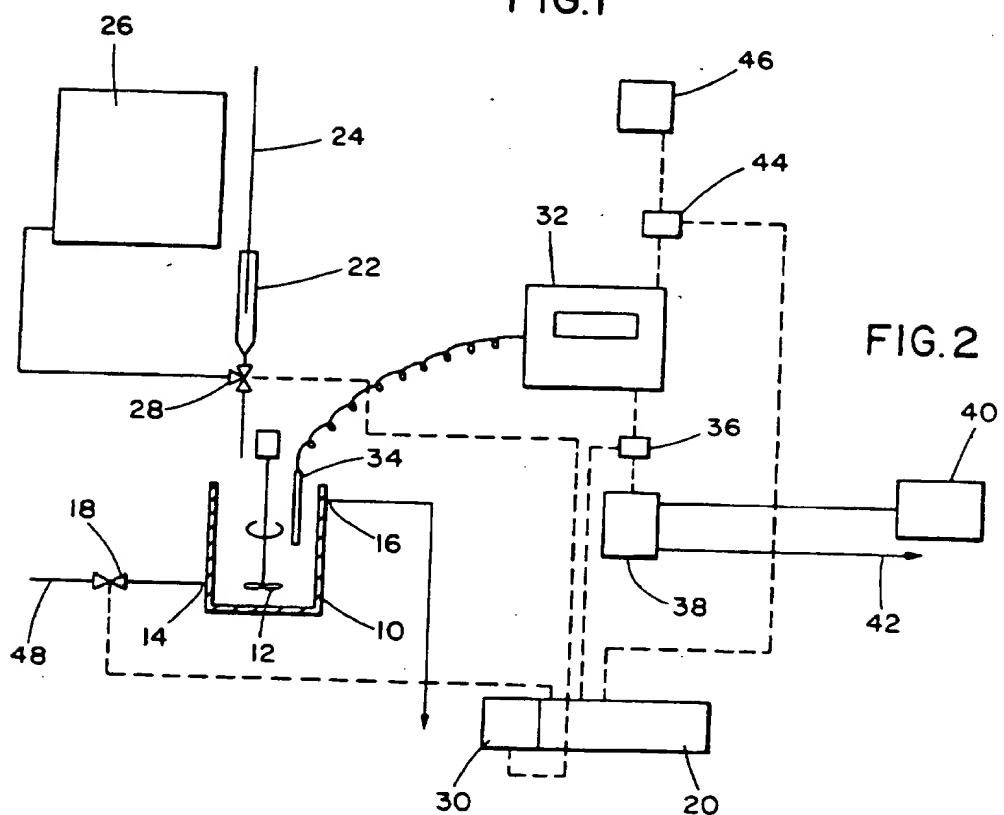
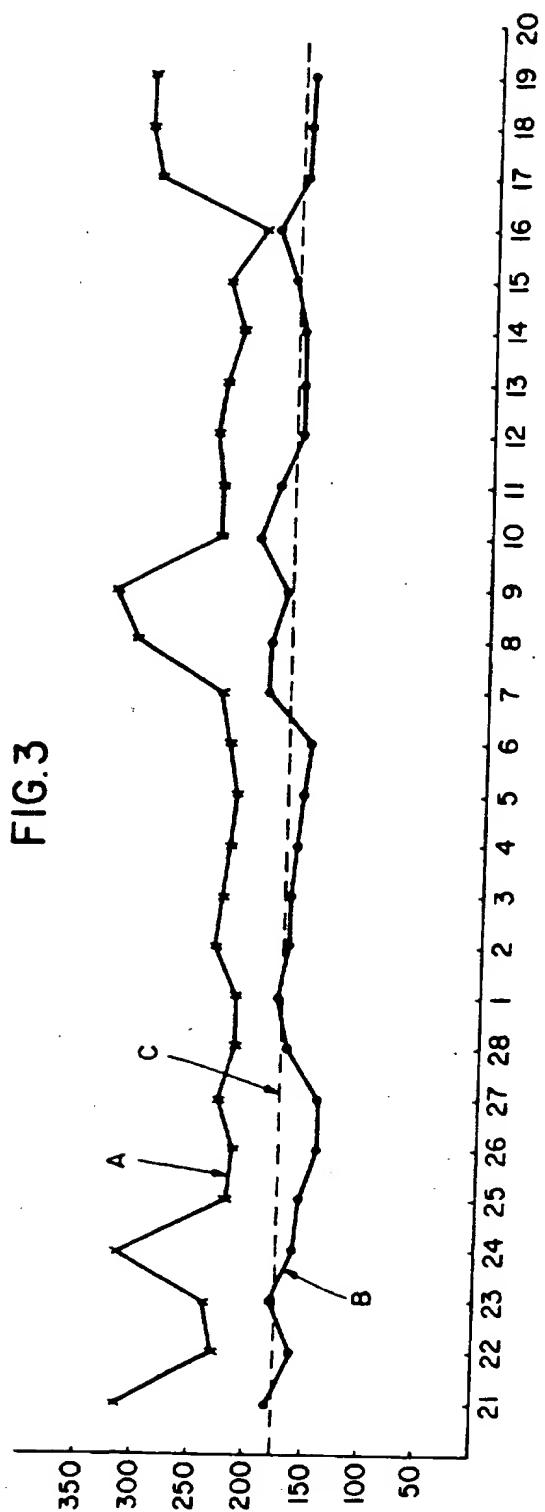


FIG.2







TRANSLATION:

(19) Republic of France

National Institute of  
Industrial Property

Paris

(11) Document No.: 2,250,116 A1  
(To be used only for ordering  
copies)

(21) National File No.: 74-36,726

(51) Intl. Cl.<sup>2</sup>: G 01 N 31/16  
F 28 F 19/00  
//G 05 D 21/00

(12)

PATENT APPLICATION

(22) Application Date:

November 5, 1974 at 3:51 PM

(30) Convention Priority Data:

Patent Application No. 53,501 A/13,  
filed in Italy on November 5, 1973,  
in the name of the applicant

(41) Publication Date of Unexamined  
Document On Which No Grant Has  
Taken Place:

May 30, 1975; B.O.P.I. Liste, No. 22

(71) Applicant(s):

NALCO CHEMICAL COMPANY, a company  
chartered according to the laws of the  
State of Delaware, USA, residing in  
the United States of America

(72) Inventor(s):

Marcello Zifferero, Leopoldo Zamboni,  
and Mauro Minervini

(73) Grantee(s):

*Idem* (Applicant)

(74) Authorized Agent(s):

Langner Parry  
7, rue de la Paix  
Paris (2)

(54) Title of the Invention:

DEVICE FOR AUTOMATIC CONTROL OF THE ALKALINITY IN EVAPORATION SYSTEMS

Copies Sold: National Press, 27, rue de la Convention, 75732 Paris Cedex 15



The present invention concerns a device for automatic control of the alkalinity in evaporation systems. More specifically, this invention concerns a device for automatic control of the alkalinity value of the recycled water of open-cycle evaporation systems.

It is known that the water in these systems is normally treated by chemical additives to protect the heat-exchange surfaces from corrosion, the formation of calcium deposits, sludge deposits, etc.

In the past, the majority of chemical treatments of the recycled water in open-cycle evaporation systems involved the use of an acid, generally sulfuric acid, to control the pH of the recycled water so as to prevent the formation of calcium salt deposits. The technique used consisted in injecting a quantity of acid into the system every hour, calculated on the basis of the flow rate of the makeup water, as a function of the alkalinity reacting with methyl orange (hereafter designated as the alkalinity M) of said water, and as a function of the concentration ratio of the makeup water and the predetermined alkalinity M for the recycled water. The alkalinity M for the recycled water is calculated for each cooling system, and is generally set at the value which corresponds to the onset of mild corrosive activity in the system.

This activity is neutralized by injecting one or more corrosion inhibitors into the system.

In the majority of cooling systems operating with water treated by an acid and corrosion inhibitors, the desired value of the alkalinity M of the recycled water has been set between 30 and 100 ppm (as  $\text{CaCO}_3$ ). In industrial practice, the acid injection required to keep the alkalinity M of the system's water as close as possible to the desired value is regulated as a function of the pH values found in the recycled water, and this is possible if the alkali-



TABLE 1. ANALYSIS OF THE WATER OF A COOLING SYSTEM FOR DIFFERENT ALKALINITY VALUES M. KEY: (a) Example 1: Cooling system A; (b) alkalinity M, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (c) total hardness, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (d) calcium hardness, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (e) sulfates, ppm as  $\text{SO}_4$ ; (f) chlorides, ppm as Cl; and (g) Example 2: Cooling system B.

Exemple 1 - Système d'eau de refroidissement A (a)

Alcalinité M, ppm en $\text{CaCO}_3$ (b)	30	60
pH	5,8	7,2
Dureté totale, ppm en $\text{CaCO}_3$ (c)	970	950
Dureté calcique, ppm en $\text{CaCO}_3$ (d)	635	620
Sulfates, ppm en $\text{SO}_4$ (e)	610	590
Chlorures, ppm en Cl (f)	470	460

Exemple 2 - Système d'eau de refroidissement B (g)

Alcalinité M, ppm en $\text{CaCO}_3$ (b)	45	70
pH	7,0	7,4
Dureté totale, ppm en $\text{CaCO}_3$ (c)	430	450
Dureté calcique, ppm en $\text{CaCO}_3$ (d)	300	330
Sulfates, ppm en $\text{SO}_4$ (e)	490	460
Chlorures, ppm en Cl (f)	75	85

nity values M are kept in said interval of 30-100 ppm, where there is an effective correlation between the alkalinity values M and the pH values in the water of the cooling system.

This correlation is given in Table 1 (Examples 1 and 2).

In particular, the above table illustrates the fact that in cooling systems with recycling of the cooling water, when alkalinity values M below 100 ppm must be maintained, the pH of the system's water also varies noticeably with variations in the alkalinity M of 20-30 ppm. This correlation between the values of the pH and the alkalinity M has been widely used in this type of cooling system to control the alkalinity M by controlling the pH and vice versa. This is proven by the significant utilization of devices making it possible to measure and regulate the pH and devices making it possible to regulate the acid feed in cooling systems of the type in question.



A new method for treating the recycled water in cooling systems involving an evaporation tower has seen commercial success in recent years and has been very widely adopted. This system, called alkali treatment, requires the use of inhibitors of calcium deposit formation to prevent the deposition of calcium salts on the surfaces of the heat-exchanger walls. The addition of the calcium deposit inhibitor to the recycled water also makes it possible for the cooling system to function under conditions of "possible calcium deposit formation", that is, at higher values of alkalinity M and for pH values and calcium ion levels higher than the calcium carbonate limit saturation values. When this treatment is used, the corrosion of the metallic parts of the equipment is minimized, since a fine protective layer of calcium carbonate forms and the carbon steel of these metallic parts is passivated with respect to the pH induced in the cooling system.

The data on this alkali treatment system are shown in Table 2 (Examples 3 and 4).

It is evident that Table 2 gives the characteristics of the recycled water of two cooling systems with evaporation towers subjected to "alkali treatment". In general, in this case the alkalinity M of the recycled water is in the range of 100-400 ppm (as  $\text{CaCO}_3$ ). The best value of this alkalinity within the limits of this range varies for each system treated, depending on the type of makeup water and on the operating conditions.

Once the optimum value of the alkalinity M has been calculated for a specific system, it is important to maintain that alkalinity as close as possible to that value at any given time.

In practice, in the case of a significant drop in the alkalinity value M, there is a corrosion problem; if in addition, this state is allowed to con-



TABLE 2. KEY: (a) Example 3: Cooling system C; (b) alkalinity M, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (c) total hardness, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (d) calcium hardness, ppm as  $\text{CaCO}_3$ ; (e) sulfates, ppm as  $\text{SO}_4$ ; (f) chlorides, ppm as  $\text{Cl}$ ; and (g) Example 4: Cooling system D.

<u>Exemple 3 - Système d'eau de refroidissement C (a)</u>		
Alcalinité M, ppm en $\text{CaCO}_3$ (b)	190	300
pH	8,4	8,6
Dureté totale, ppm en $\text{CaCO}_3$ (c)	1.100	1.030
Dureté calcique, ppm en $\text{CaCO}_3$ (d)	860	830
Sulfates, ppm en $\text{SO}_4$ (e)	620	480
Chlorures, ppm en $\text{Cl}$ (f)	900	850
<u>Exemple 4 - Système d'eau de refroidissement D (g)</u>		
Alcalinité M, ppm en $\text{CaCO}_3$ (b)	250	120
pH	8,2	8,0
Dureté totale, ppm en $\text{CaCO}_3$ (c)	480	510
Dureté calcique, ppm en $\text{CaCO}_3$ (d)	350	350
Sulfates, ppm en $\text{SO}_4$ (e)	120	260
Chlorures, ppm en $\text{Cl}$ (f)	170	185

tinue beyond an "alert value", it will be difficult to prevent the formation of calcium deposits.

In fact, one of the big problems encountered by technicians is that of the suitable automatic control of the alkalinity M of the recycled water, by injection of acids. When the values of the alkalinity M increase within the limits of the range established for the "alkali treatment", the relationship between the alkalinity M and the pH of the recycled water shows that a large variation in the alkalinity M may correspond to a slight variation in the pH.

Examples 3 and 4 of Table 2 show a typical situation in a tower-type cooling system where alkali treatment is used. It is possible, for example, to note that a change in the alkalinity M of 110 ppm corresponds to a change in pH which is only 0.2 unit.

It is now clear that the deficiency associated with such an alkali treatment method is essentially the significant difficulty encountered in control-



ling the alkalinity M by adjusting the pH of the system of recycled water. In practice, the pH measurement systems currently used in cooling tower systems can detect the pH of the recycled water within  $\pm 0.2$  unit of the preset value, and variations in the alkalinity M much less significant than those which can be tolerated for satisfactory implementation of the "alkali program" often correspond to this fluctuation.

Consequently, the main goal of the present invention is to obtain a device for automatic control of the alkalinity of the recycled water in open evaporation systems if it is above 100 ppm (as  $\text{CaCO}_3$ ), whereby said device can eliminate the specific risks or deficiencies mentioned and consisting of significant and sudden increases in the alkalinity M beyond "alert values", which the pH-meters traditionally used cannot detect because of their inadequate sensitivity.

An advantage of the device according to this invention is the possibility of adapting it to cases where the alkalinity M to be maintained is low (30-100 ppm as  $\text{CaCO}_3$ ), where the alkali treatment can still be applied satisfactorily (for example, in water with high concentrations of calcium salts).

In practice, the device according to the present invention makes possible the determination of the instantaneous value of the alkalinity M of the system at regular intervals, and each time for a predetermined period of time, and if the value of that alkalinity exceeds the alert value, a pump will begin to supply acid, for example sulfuric acid, and will keep operating for the entire length of the predetermined time period.

Therefore, the specific goal of this invention is a device for automatic control of the alkalinity of the recycled water of evaporation systems, consisting of a combination of: a means equipped with a stirrer, designed to



collect a predetermined volume of the system's water, inserted in a continuous-flow sampling line for that water; a means designed to open and close said collector at programmed regular intervals, commanded by timers via solenoid valves; a means for metering and feeding designed to titrate a predetermined acid value in said collector; a means associated with said collector designed to measure the pH of the water in the system to be analyzed; a means for recording the measured pH values, a means which can, once the titration by said acid is over, be excited for pH values above the color-change pH value of a detection system, with a predetermined excitation time, whereby said means is connected for the excitation time to a motor which runs a pump designed to supply acid to the water of the system; and a means of alert connected to said means of measurement and triggering a sound alarm in the presence of low pH values, below a predetermined maximum.

We shall now describe the present invention with particular reference to the drawings, in which:

- Figure 1 shows a graph of the pH along the abscissa as a function of the alkalinity on the ordinate, for one particular type of water;
- Figure 2 is a schematic of an alkalinity control device according to this invention; and
- Figure 3 is a graph showing the alkalinity M (ordinate) of the makeup water and of the system's water as a function of time (abscissa) for a cooling tower in which a device according to this invention has been installed.

Let us look at Figure 1: the value of the alkalinity M (ordinate) is given as a function of the pH (abscissa) for a certain type of water. This graph shows a theoretical example, but it can be applied as well as the corresponding real example. On this graph, we see the general tendency of the



alkalinity M to increase when the pH increases.

We mentioned above that the main problem of the automatic control of the alkalinity M lies in the impossibility of appropriately determining the pH of the recycled water. Figure 1 shows the correlation between the pH and the alkalinity M in ppm of  $\text{CaCO}_3$ . When the values of the alkalinity M increase, there is likewise an increase in the pH, but the increase in the value of the alkalinity M is much more pronounced.

Now let us look at Figure 2: it shows a device for controlling the alkalinity M in evaporation systems. Such a device consists of a titration beaker 10 equipped with a stirrer 12 and a lower inlet 14 and upper outlet 16. The outlet 16 can be connected to the water system or connected to a drain. The water of the system to be analyzed is connected to the inlet 14. The flow of water to the inlet 14 is commanded at preestablished intervals by a solenoid valve 18 which is in turn commanded by a programmer unit 20. When the inlet 14 is closed, the level of the liquid in the beaker 10 is set by the position of the outlet 16, which determines a well-defined volume of liquid to be titrated. A bottle 22 with a plastic capillary tube 24 is filled by the titration acid contained in the reservoir 26 for the period of time during which a three-way solenoid valve 28, commanded by a timer 30, is closed. The acid contained in the bottle 22 is discharged into the analysis beaker 10 when the valve 28 is opened by the timer 30. A pH-meter 32 with a measurement electrode 34 immersed in the liquid of the beaker 10 is connected via a relay 36 to a pump 38 designed to feed the system with acid. The pump 38 is connected to an acid reservoir 40 and to a system of water 42. The pH-meter 32 is also connected via a relay 44, commanded by the programmer unit 20, to an alerting device 46 which gives an alarm when the pH of the water gets too low,



e.g., less than 7.

The timer 30 commands the emptying of the bottle 22 at regular programmed intervals. More specifically, several seconds after the filling of the beaker 10, the contents of the bottle 22 is discharged into the volume of liquid contained in the beaker 10 and constantly stirred by the stirrer 12. After a short period of time, the indicator needle of the pH-meter 32, connected to the measurement electrode 34 immersed in the liquid of the beaker 10, deviates from the minimum value indicated on the scale of the pH-meter, and if, after titration, the pH is greater than the minimum value (pH 4.5, color-change point of methyl orange), the relay 36 will be excited and will stay excited for a predetermined period of a cycle, for example an hour, commanding the operation of the pump 28 which supplies acid to the water system at a slow rate of about 1.5 to 2 times the rate necessary to neutralize the alkalinity M given to the system by the makeup water. Various types of pH-meters can be used. Preferably, an optical means of detection is used to detect the color change in the beaker 10 during titration.

In contrast, if after titration the pH is below said minimum (4.5), the relay 36 will not be excited and the pump will not supply acid during the next hour. At the end of the titration period, the inlet 14 of the beaker 10 will be opened again under the action of the solenoid valve 18, and the water of the system 48 will flow freely through the beaker.

If as mentioned above, during the free flow of the water into the beaker 10, the needle of the pH-meter 32 reaches a state of equilibrium and remains below the maximum value, e.g., set at 7, the device 46 connected to the pH-meter 32 will give an alert signal.

We should mention that the evaporation systems generally have a rest time



of more than a few hours, and therefore the device described above, with a frequency of an hour or at any rate shorter than said rest time, cannot affect the continuity desired for the control operation within the usual limits of precision accepted in the industry.

The respective volumes of the beaker and the bottle obviously depend on the limit value of the alkalinity which must be observed in the system and the concentration of the titration acid.

For example, if the limit value for the alkalinity is 200 ppm, the volume of the beaker can then be 300 mL. To neutralize the alkalinity, a consumption of 60 mg of  $H_2SO_4$  will be necessary. It will be necessary to use, for example, a bottle of 30 mL with N/25 acid, or a bottle of 15 mL with N/12.5 acid. While it is evident that large volumes for the beaker and the bottle increase the precision of titration, it is also true that these large volumes require a larger consumption of acid and thus more frequent filling of the reservoir containing the titration solution.

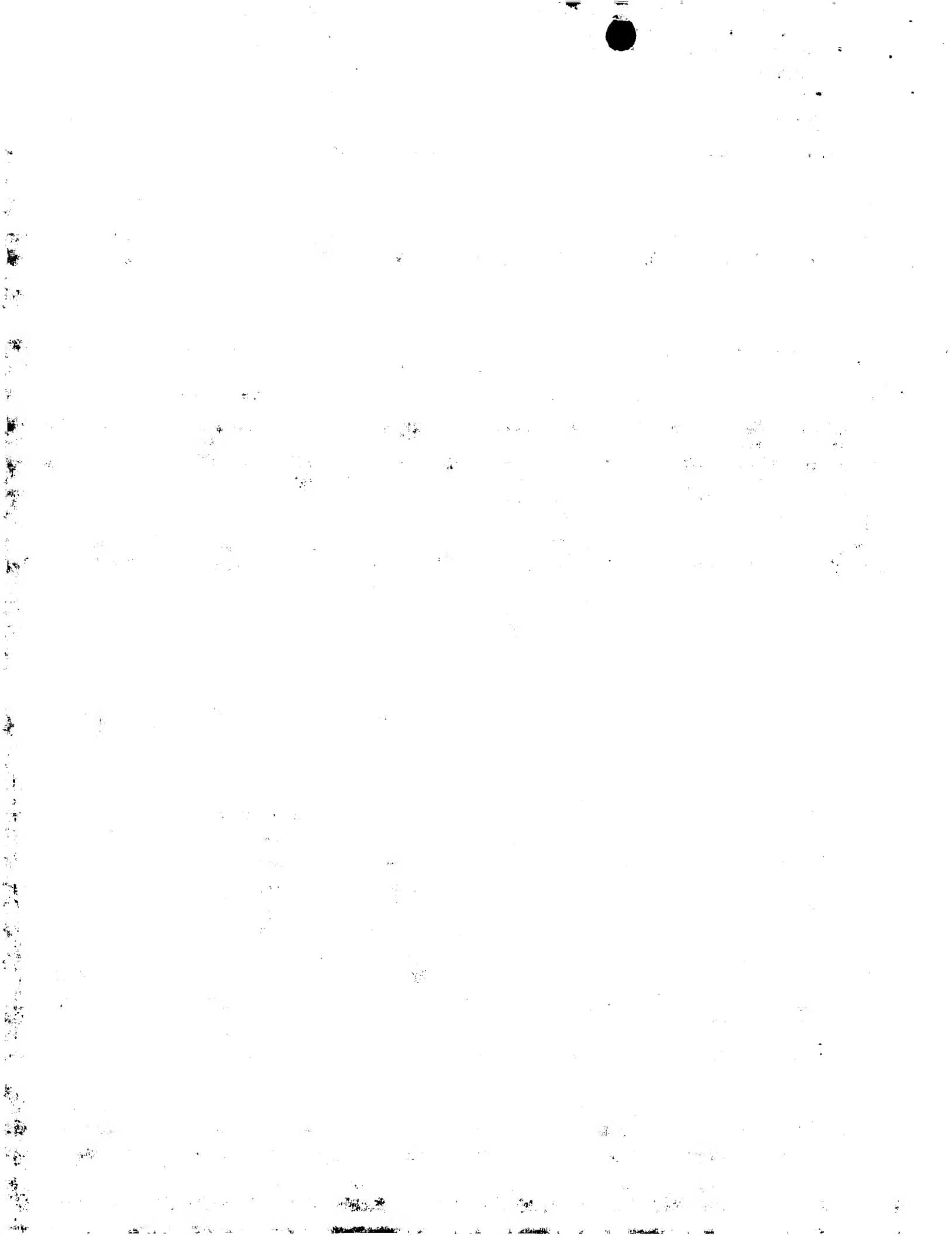
Let us look at the graph shown in Figure 3. We see three curves: curve A represents the alkalinity M of the makeup water, curve B represents the alkalinity M of the water in the system of water, and curve C (a straight line) represents the reference limit value for controlling the alkalinity M. This graph refers to a cooling tower with following characteristics:

- flow rate of recycled water: 4,500 g/minute;
- flow rate of makeup water: 130 g/minute;
- concentration ratio: 1.5-3.0;
- alkalinity M of the makeup water: 200-325 ppm (as  $CaCO_3$ ).

The present invention has been described for specific particular embodiments, but it is understood that changes or modifications could be made without



out leaving the industrial scope of the present invention.



CLAIM(S)

1. Device for automatic control of the alkalinity of the recycled water in evaporation systems, characterized by the fact that it consists of:

- (a) a means equipped with a stirrer, designed to collect a predetermined volume of the system's water, inserted in a continuous-flow sampling line for that water;
- (b) a means designed to open and close said collector (a) at programmed regular intervals, commanded by timers via solenoid valves;
- (c) a means for metering and feeding designed to introduce a predetermined dose of titration acid into said collector (a);
- (d) a means associated with said collector (a) and designed to measure the pH of the water of the system to be analyzed;
- (e) a means designed for recording the measured pH values, a means which can, once the titration by said acid is over, be excited for pH values above the pH value corresponding to the color-change of a detection system, with a predetermined excitation time, whereby said means is connected for the excitation time to a motor which commands a pump which supplies acid to the water of the system; and
- (f) a means of alert connected to said means of measurement (d) and triggering a sound alarm in the presence of low pH values, below a predetermined maximum.

2. Device according to Claim 1, characterized in that said detection system consists of methyl orange, with the color change corresponding to pH 4.5.

3. Device according to Claim 1 or 2, characterized in that said collector (a) consists of a beaker (10) equipped with a stirrer (12) and having



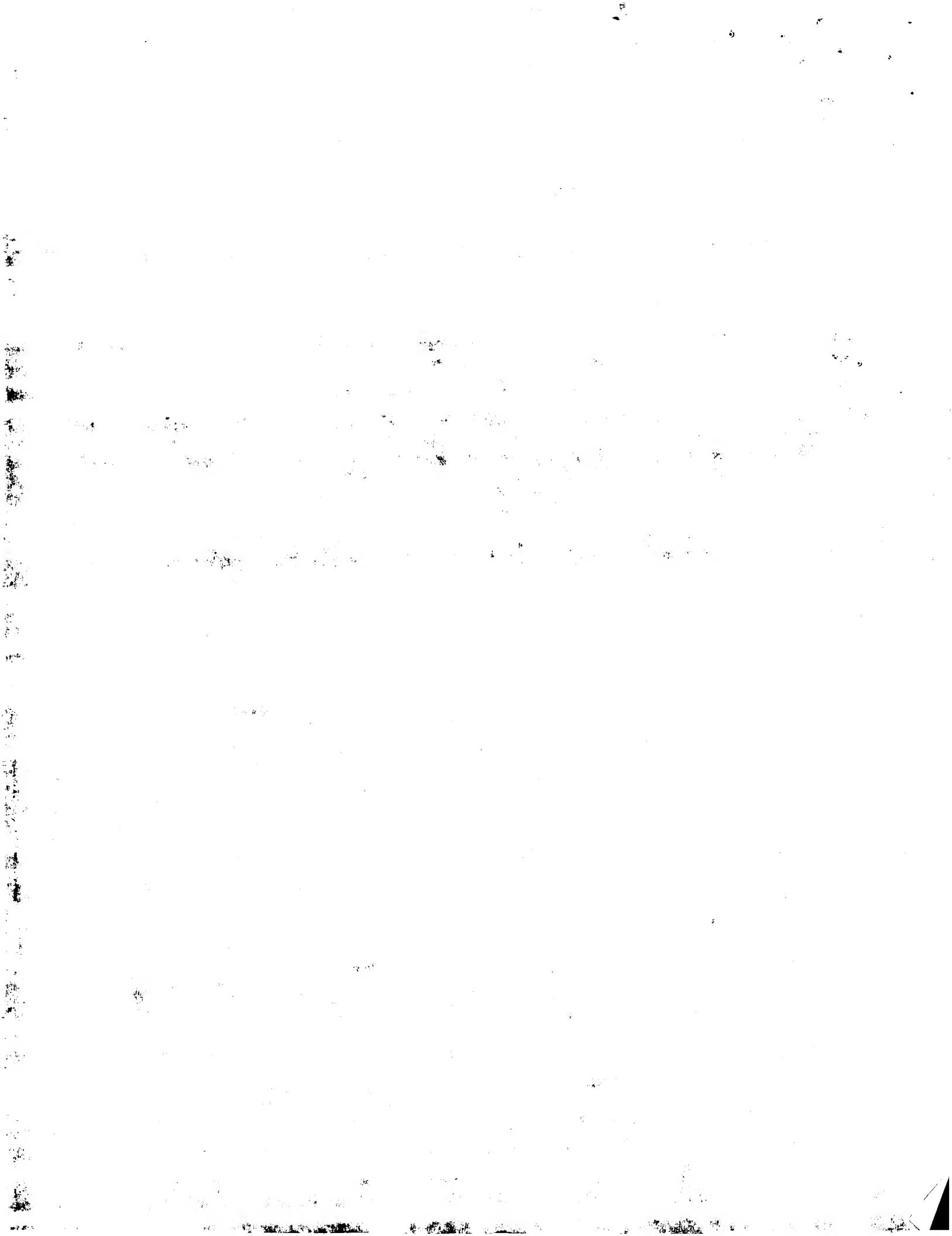
towards the lower part an inlet (14) for the water of the system, connected to the feed system of said water from water lines and commanded by a solenoid valve (18) excited by said means (b), and having towards the upper part an outlet (16) placed at a level of the beaker (10) such that it defines the titration volume when the inlet (14) is closed.

4. Device according to any of Claims 1, 2, and 3, characterized in that said means (c) designed to supply the dose of titration acid consists of a bottle (22) having a predetermined volume and a plastic capillary tube (24), connected to a reservoir (26) of titration acid via a line commanded by a solenoid valve (28) excited by a timer system (20, 30).

5. Device according to any of Claims 1 to 4, characterized in that the alkalinity M desired for the water of the system is in the range of 30 to 100 ppm (as  $\text{CaCO}_3$ ).

6. Device according to any of Claims 1 to 4, characterized in that the alkalinity M desired for the water of the system is over 100 ppm (as  $\text{CaCO}_3$ ).

7. Device according to any of Claims 1 to 6, characterized in that the frequency of the titration cycle for the water of the system is less than the resting time in the evaporation system.



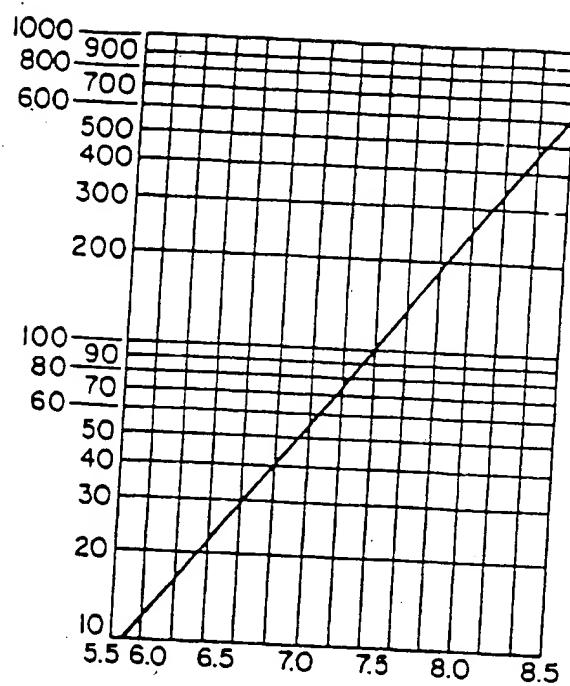


FIG.1

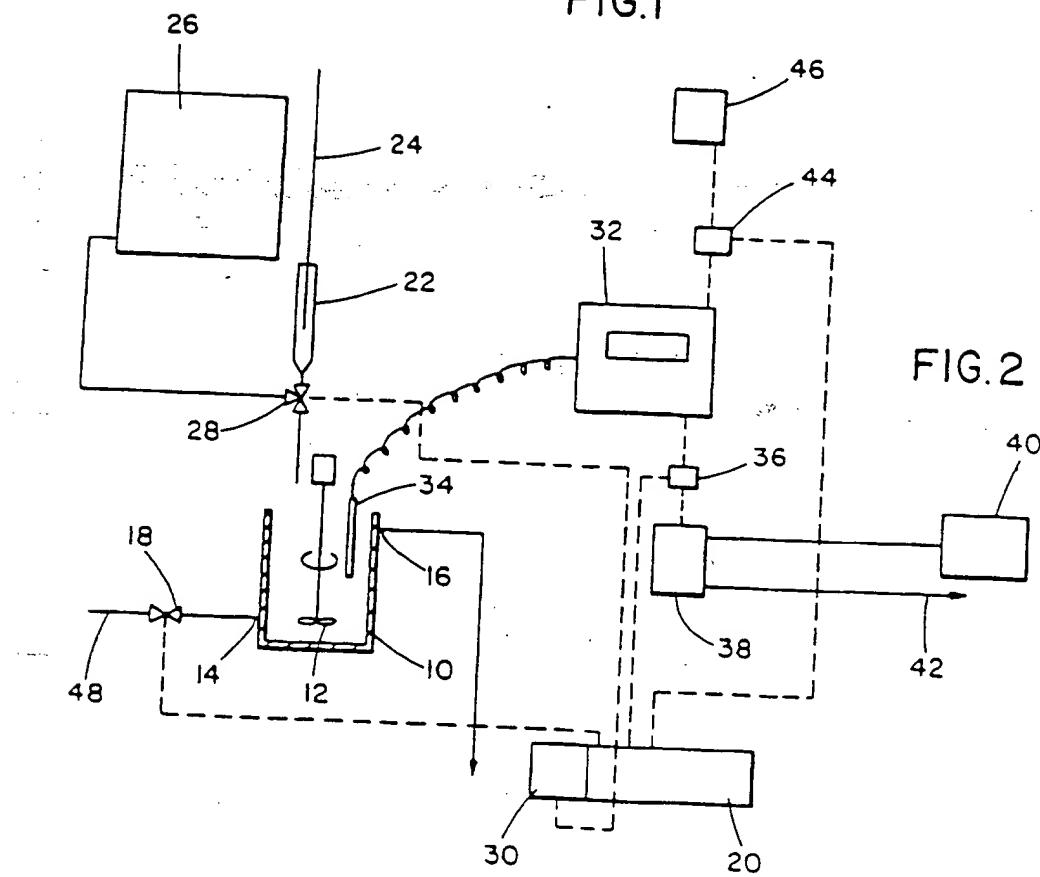


FIG.2

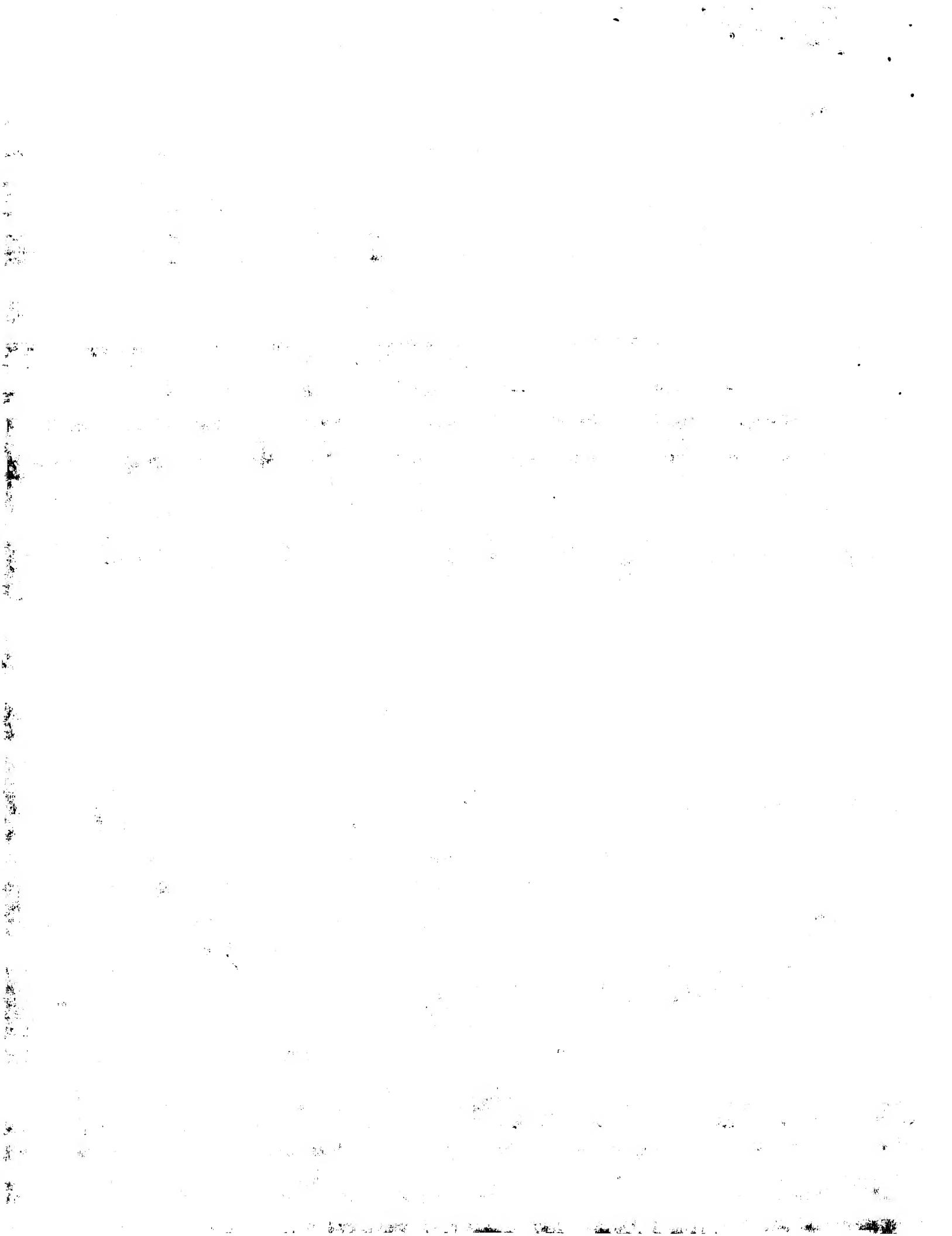


FIG. 3

